

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004718117

WPI Acc No: 1986-221459/ 198634

XRAM Acc No: C86-095390

XRPX Acc No: N86-165254

Photoconductor with high mechanical strength - has layer contg. e.g.
dibenzopyrrole deriv. as charge transfer material

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 61151545	A	19860710	JP 84272796	A	19841226	198634 B

Priority Applications (No Type Date): JP 84272796 A 19841226

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 61151545	A		18		

Abstract (Basic): JP 61151545 A

The photoconductor has a layer which contains a cpd. of formula (I) or (II). In the formulae R1 is H, or alkyl, aryl or aralkyl gp. which may have a substit. R2 is alkyl or H. X1 and X2 are each H or halogen, or alkyl, alkoxy or aralkyl gps. Ar is an aromatic or heterocyclic ring, or a cycloalkyl gp. which may have a substit. n is an integer of 1 or above.

ADVANTAGE - The photoconductor has potential characteristics which do not deteriorate when repeatedly used. It has good mechanical strength. It contains a new charge transferring material when it has a functionally sepd. structure of a charge generating layer and a charge transferring layer. (18pp)

Title Terms: PHOTOCONDUCTOR; HIGH; MECHANICAL; STRENGTH; LAYER; CONTAIN; DI ; BENZO; PYRROLE; DERIVATIVE; CHARGE; TRANSFER; MATERIAL

Derwent Class: A89; E13; E14; G08; P84

International Patent Class (Additional): G03G-005/06

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05D; E06-D13; E07-H04; E10-B01A2; E10-B01A4; G06-F06

Plasdoc Codes (KS): 0231 2718 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 477 658 659 725

Chemical Fragment Codes (M3):

01 D011 D012 D019 D021 D022 D029 D621 D699 E100 E199 F012 F013 F014
F019 F020 F029 F111 F199 F431 F499 G010 G011 G012 G013 G014 G015
G016 G019 G020 G021 G022 G029 G030 G033 G034 G035 G039 G040 G050
G100 G113 G221 G299 G553 G563 G599 H102 H103 H143 H203 H543 H589
H600 H602 H609 H643 H681 L640 L699 M1 M121 M122 M123 M124 M125 M129
M132 M139 M143 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M272 M273 M280
M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M322 M323 M331 M333 M340 M342
M343 M362 M373 M383 M393 M412 M413 M414 M510 M513 M520 M522 M523
M530 M532 M533 M540 M542 M543 M781 M903 Q347 R043

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-151545

⑤ Int.Cl.⁴

G 03 G 5/06

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

7381-2H

④ 公開 昭和61年(1986)7月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

④ 発明の名称 電子写真感光体

② 特 願 昭59-272796

② 出 願 昭59(1984)12月26日

② 発 明 者 松 本 正 和 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ② 発 明 者 宮 崎 元 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ① 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 ④ 代 理 人 弁理士 狩 野 有

明 細 書

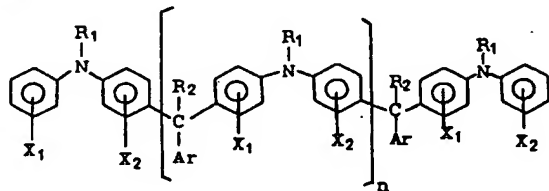
1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

下記のⅠ又はⅡの一般式で示される化合物を含有する層を有することを特徴とする電子写真感光体。

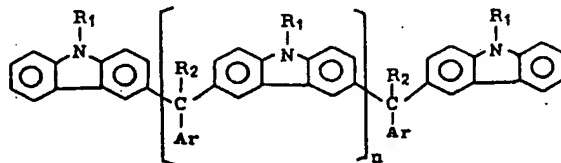
一般式Ⅰ



式中 R₁は水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、R₂は水素原子又はアルキル基を示す。X₁、X₂は同一又は異つて、水素原子又はアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、又はハロゲン原子を示す。Arは置換基を有してもよい芳香環、複素環又はシクロアルキル基を示す。nは1以上

の整数である。

一般式Ⅱ



式中 R₁は水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、R₂は水素原子又はアルキル基を示す。Arは置換基を有してもよい芳香環、複素環、又はシクロアルキル基を示す。nは1以上の整数である。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電子写真感光体に関し、詳しくは改善された電子写真特性を与える有機光導電体を有する電子写真感光体に関するものである。

従来の技術

従来、電子写真感光体で用いる光導電材料として、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛など

の無機光導電性材料が知られている。これらの光導電性材料は、数多くの利点、例えば暗所で適当な電位に帯電できること、暗所で電荷の逸散が少ないことあるいは光照射によつて速かに電荷を逸散できるなどの利点をもっている反面、各種の欠点を有している。例えば、セレン系感光体では、温度、湿度、ごみ、圧力などの要因で容易に結晶化が進み、特に雰囲気温度が40℃を越えると結晶化が著しくなり、帯電性の低下や画像に白い斑点が発生するといった欠点がある。硫化カドミウム系感光体は、多湿の環境下で安定した感度を得られない点や酸化亜鉛系感光体ではローズベンガルに代表される増感色素による増感効果を必要としているが、この様な増感色素がコロナ帯電による帯電劣化や露光による光退色を生じるため長期に亘つて安定した画像を与えることができない欠点を有している。

一方、ポリビニルカルバゾールをはじめとする各種の有機光導電性ポリマーが提案されて来

提案された。この積層構造を感光層とした電子写真感光体は、可視光に対する感度、電荷保持力、表面強度などの点で改善できる様になった。この様な電子写真感光体は、例えば米国特許第3837851号明細書、同第3871882号明細書等に開示されている。

しかし、従来の低分子の有機光導電体を電荷輸送層に用いた電子写真感光体では、感度は一部で実用化のレベルに達したものの決して十分ではなく、更に繰り返し帯電および露光を行つた際に電位特性が劣化するという問題を有する。特に繰り返し回数が大きくなると明部電位と、暗部電位の変動が大きく、低分子の有機光導電体の基本的欠陥となつている。

発明が解決しようとする問題点

本発明の目的は前述の欠点又は不利を解消した電子写真感光体を提供することにある。

本発明の別の目的は、耐久性に優れた新規な有機光導電体を提供することにある。

本発明の他の目的は、電荷発生層と電荷輸送

層が、これらのポリマーは、前述の無機系光導電材料に較べ成膜性、経量性などの点で優れているにもかかわらず今日までその実用化が困難であつたのは、未だ十分な成膜性が得られておらず、また感度、耐久性および環境変化による安定性の点で無機系光導電材料に較べ劣つているためであつた。また、米国特許第4150987号明細書等に開示のヒドラゾン化合物、米国特許第3837851号明細書等に記載のトリアリールピラゾリン化合物、特開昭51-94828号明細書、特開昭51-94829号明細書等に記載の9-スチリルアントラセン化合物等の低分子の有機光導電体が提案されている。この様な低分子の有機光導電体は、使用するバインダーを適当に選択することによつて、有機光導電性ポリマーの分野で問題となつていた成膜性の欠点を解消できるようになつたが、感度の点で十分なものとは言えない。

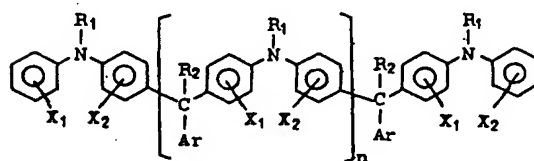
このようなことから、近年感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離させた積層構造体が

層に機能分離した積層型感光層における新規な電荷輸送物質を提供することにある。

問題を解決する手段、作用

本発明のかかる目的は、下記一般式Ⅰ及びⅡで示される化合物を含有する層を有する電子写真感光体によつて達成される。

一般式Ⅰ



式中、R₁は水素原子又はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、フェニル、ナフチル等のアリール基、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル等のアラールキル基を示し、該アルキル基はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、又はフッ素、塩素、臭素、イソ素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。

又、該アリール基、アラールキル基はメトキシ、

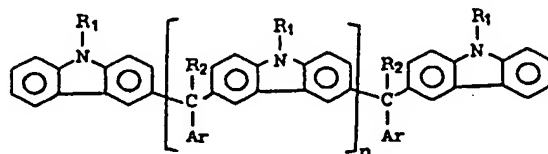
エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、碘素等のハロゲン原子又はジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ等のジアルキルアミノ基で置換されていてもよい。

R_2 は水素原子又はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基を示す。 R_1 、 R_2 は同一又は異つて、水素原子、又はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、ベンジル、フェニル、ナフチルメチル等のアラルキル基、又はフッ素、塩素、臭素、碘素等のハロゲン原子を示す。Arはフェニル、ナフチル等の芳香環、ピリジン、キノリン、等の複素環又はシクロヘキサン、シクロペンタン等のシクロアルキル基を示し、該芳香環、複素環シクロアルキル基はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、碘素等のハロゲン原子、又はジメ

チルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、等のジアルキルアミノ基で置換されていてもよい。

n は1以上の整数である。

一般式Ⅱ



式中、 R_1 は水素原子又はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、フェニル、ナフチル等のアリアル基、ベンジル、フェニル、ナフチルメチル等のアラルキル基を示し、該アルキル基はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、又はフッ素、塩素、臭素、碘素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。

又、該アリアル基、アラルキル基はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、碘素等のハロゲン

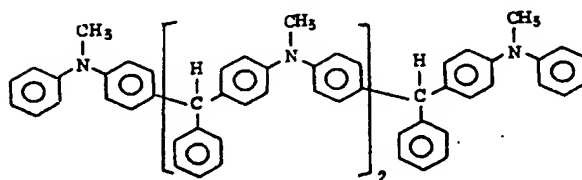
原子又はジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ等のジアルキルアミノ基で置換されていてもよい。

R_2 は水素原子又はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基を示す。Arはフェニル、ナフチル等の芳香環、ピリジン、キノリン、等の複素環、又はシクロヘキサン、シクロペンタン等のシクロアルキル基を示し、該芳香環、複素環、又はシクロアルキル基はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、碘素等のハロゲン原子、又はジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、等のジアルキルアミノ基で置換されていてもよい。

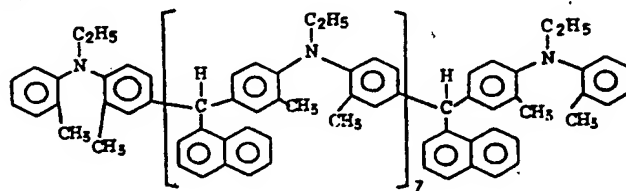
n は1以上の整数である。

以下に一般式Ⅰ及びⅡで示す化合物についての代表例を挙げる。

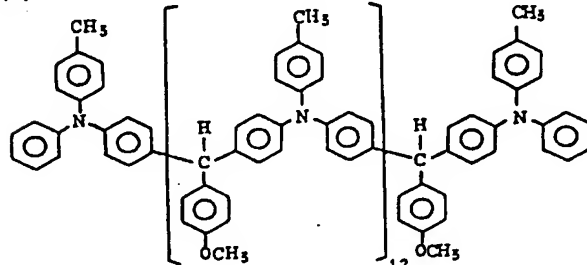
(1)



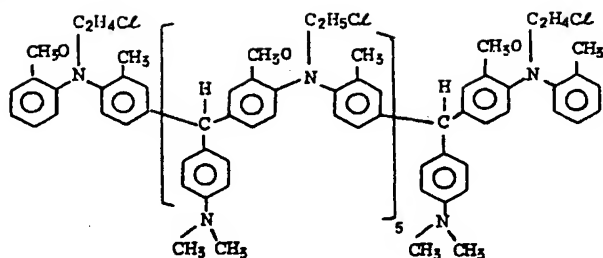
(2)



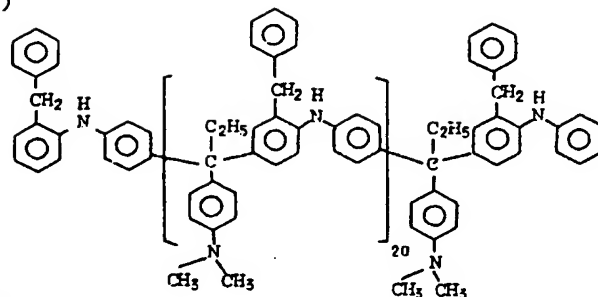
(3)



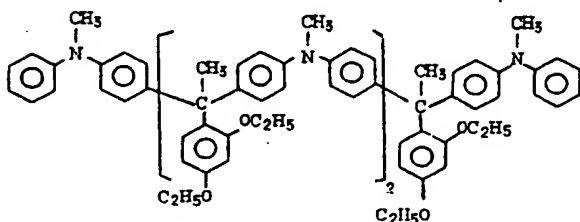
(4)



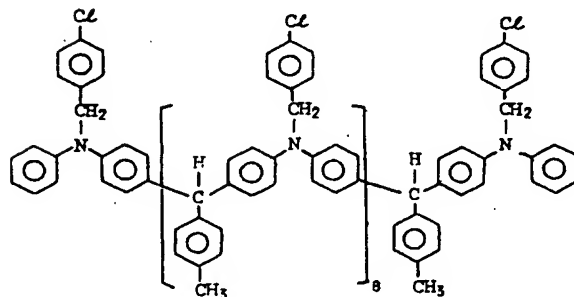
(7)



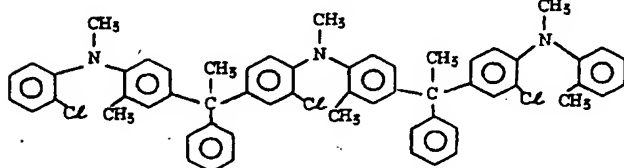
(5)



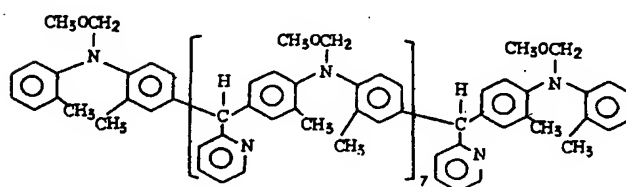
(8)



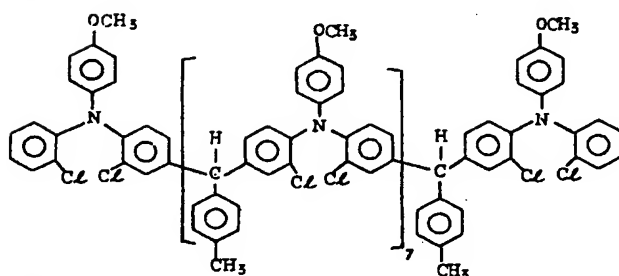
(6)



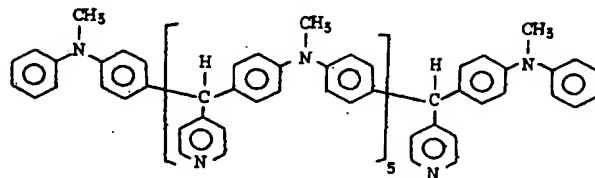
(11)



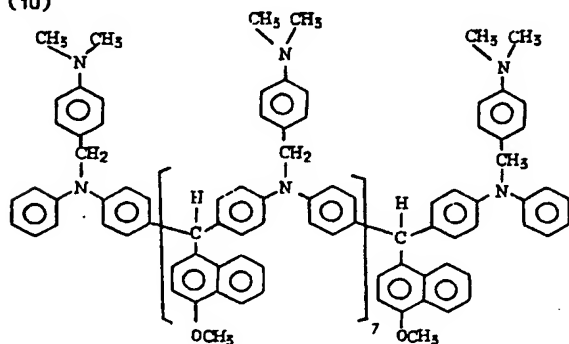
(9)



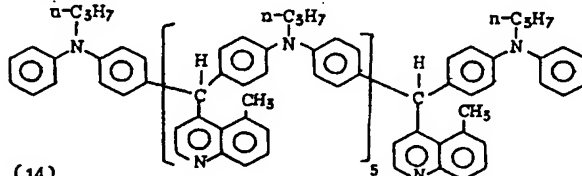
(12)



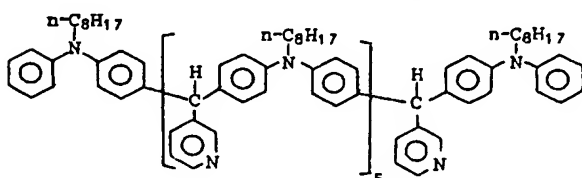
(10)



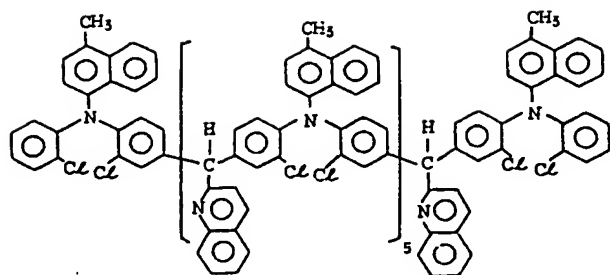
(13)



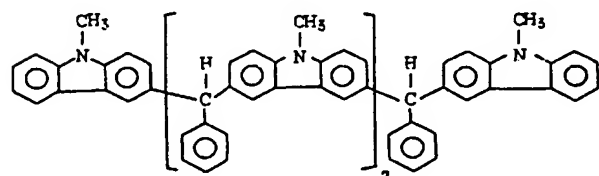
(14)



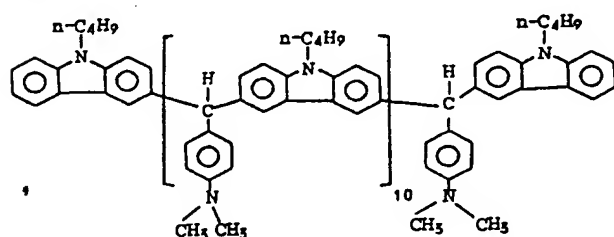
(15)



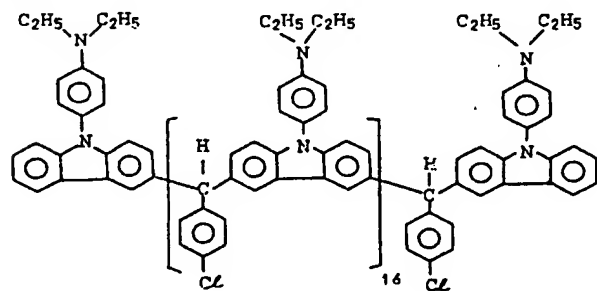
(16)



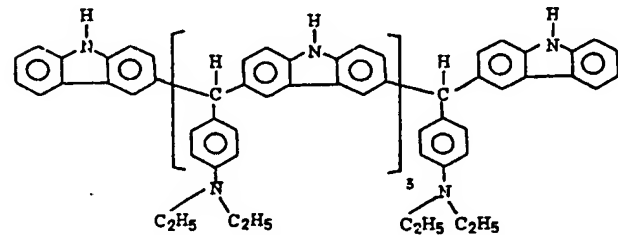
(17)



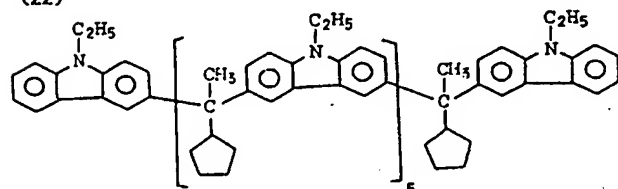
(20)



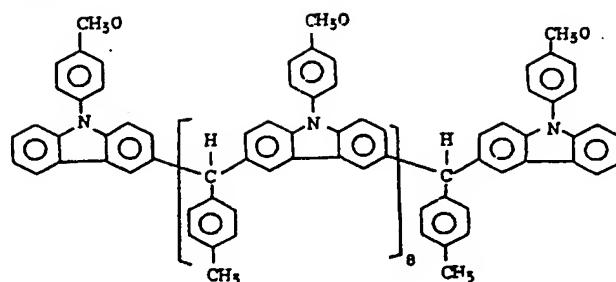
(21)



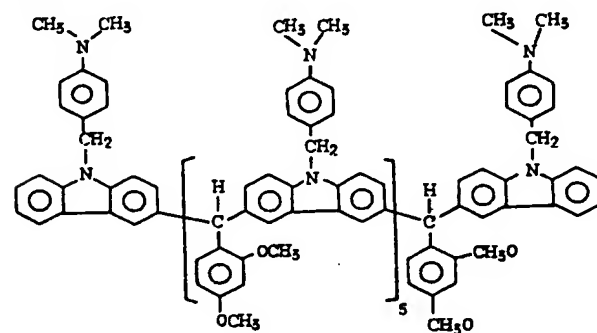
(22)



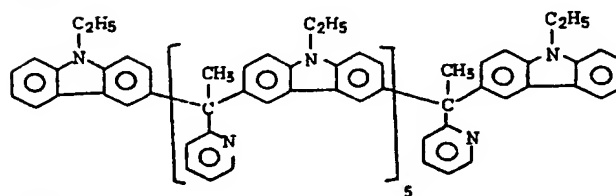
(18)



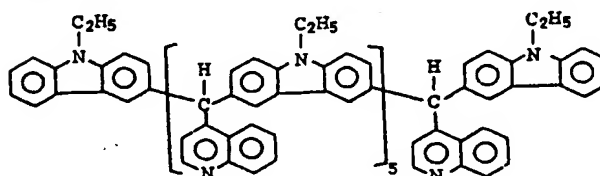
(19)



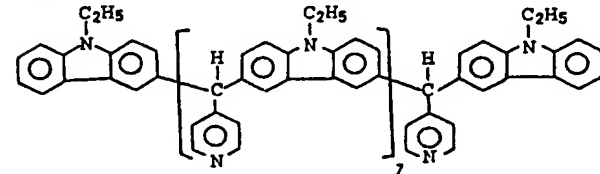
(23)



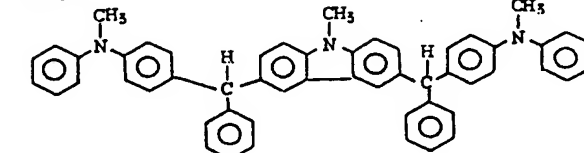
(24)

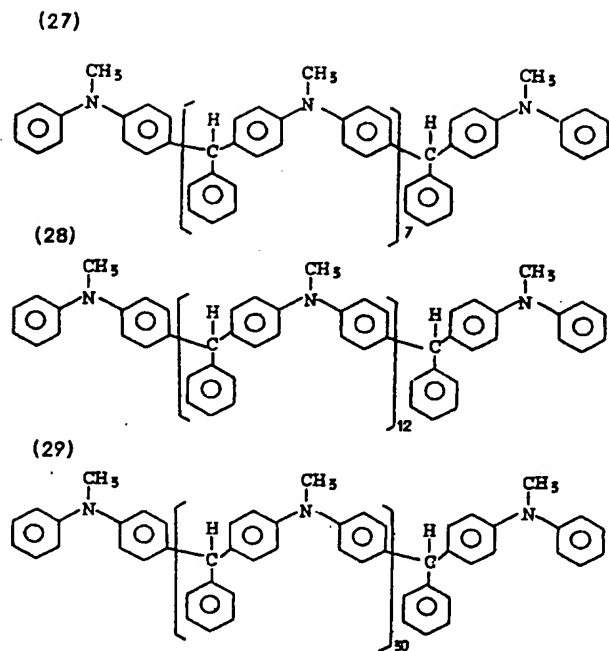


(25)



(26)





次に前記化合物の合成例を示す。化合物(1)、(26)、(27)、(28)、(29)の合成

N-メチルジフェニルアミン18.3g (0.1 mol)、濃塩酸7 mL、エタノール40 mLとベンズアルデヒド7.9g (0.075

に準じ、アルデヒド誘導体とジフェニルアミンの誘導体又はカルボゾール誘導体の縮合反応で合成された。n数のコントロールは仕込みモル比及び、加熱時間調整で達成される。

なお、上記合成法による生成物は高分子成分を含むことが多く必ずしもn数が単一ではないが、通常、高分子成分は微量の為、そのまま使用する。n数が10以下であれば分取GPCにより高分子成分を除去し、単一体とすることも可能であるが、単一体でも混合体でも有機感光体としての特性はほとんど差がない。

本発明の好ましい具体例では、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した電子写真感光体の電荷輸送物質及びバインダーとして前記一般式Ⅰ及びⅡに示される化合物を用いることができる。

一般式Ⅰ及びⅡにおけるn数が大である程化合物のバインダー性は出るが、一方有機感光体としての特性は低下することが多く、n数は30以下が好適である。ただし、n=0では低分子

mol)を攪拌下に100℃で20時間加熱し、冷却後デカントして液相部分を除去、熱エタノールで十分洗浄して白色塊状生成物を得た。真空乾燥後熱ベンゼンに溶解し、希苛性ソーダ液で処理し、脱水後アルミナカラムにて展開、初期溶出分1.2 mLを濃縮して析出する粉末を熱エタノールで洗浄し、目的物2.05gを得た。生成物の構造は、NMR測定からアミンベース対ベンズアルデヒドベースはモル比で約4対3と判明、即ちn数は2であることがわかった。

N-メチルジフェニルアミン量を2.06g (0.0113 mol)、15.4g (0.0844 mol)、14.8g (0.0808 mol)、14.2g (0.0774 mol)と変えて同様に処理することによりそれぞれ化合物(26)、(27)、(28)、(29)が合成された。ただし(28)(29)は反応時間はそれぞれ40時間、60時間を要した。又(27)、(28)、(29)についてはn数の決定にNMRと共にGPCによる分子量測定も併用した。

他の化合物についても基本的には上記合成法

の電荷輸送物質の欠陥が強く不適でn=1以上を要す。

本発明の好ましい具体例としては、n数の小さい化合物を適当なバインダーと共に用いる方法と、n数の大きい化合物を既知の低分子の電荷輸送物質と共に用いる方法、又は適当なバインダー、既知の低分子の電荷輸送物質及び本発明における化合物と混合した構成で用いる方法とがある。

本発明における化合物を用いた方法はいずれの場合でも感光成分となり得ないバインダーをなくすか又は大巾に少なくした構成をとれる為、まず高感度化が可能であり、低分子の電荷輸送物質より安定性に優れている為、帯電、露光の繰り返しの電位特性の劣化が少ないという特徴を有している。

本発明による電荷輸送層は、前記の一般式Ⅰ及びⅡで示される化合物と、必要に応じてバインダー、及び必要に応じて低分子の電荷輸送物質とを適当な溶剤に溶解せしめた溶液を塗布し、

乾燥せしめることにより形成させることが好ましい。

ここに用いるバインダーとしては例えばポリアリレート、ポリスルホン、ポリアミド、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アノキド樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタンあるいはこれらの樹脂の繰り返し単位のうち2つ以上を含む共重合体例えばステレン-ブタジエンコポリマー、ステレン-アクリロニトリルコポリマー、ステレン-マレイン酸コポリマーなどを挙げることができる。

また低分子の電荷輸送物質としては、電子輸送性物質として、クロルアニル、ブromoアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,7-トリニトロ-9-ジシアノメチレンフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサン

ン、2,4,8-トリニトロチオキサントン等の電子吸引性物質がある。

また正孔輸送性物質としては、ビレン、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノチアジン、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノキサジン、P-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン、P-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N- α -ナフチル-N-フェニルヒドラゾン、P-ピロリジノベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン、1,3,3-トリメチルインドレニン- ω -アルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン、P-ジエチルベンズアルデヒド-3-メチルベンズチアゾリノン-2-ヒドラゾン等のヒドラゾン類、2,5-ビス(P-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾ

ール、1-フェニル-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(キノリル(2))-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[6-メトキシ-ピリジル(2)]-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(3)]-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[レピジル(2)]-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-(P-ジエチルアミノステリル)-4-メチル-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-(α -メチル-P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピ

ラゾリン、1-フェニル-3-(P-ジエチルアミノステリル)-4-メチル-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(α -ベンジル-P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、スピロピラゾリン等のピラゾリン類、2-(P-ジエチルアミノステリル)-6-ジエチルアミノベンズオキサゾール、2-(P-ジエチルアミノフェニル)-4-(P-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)オキサゾール等のオキサゾール系化合物、2-(P-ジエチルアミノステリル)-6-ジエチルアミノベンズチアゾール等のチアゾール系化合物、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン等のトリアリールメタン系化合物、1,1-ビス(4-N,N-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)ヘプタン、1,1,2,2-テトラキス(4-N,N-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)エタン等のポリアリールアルカン類等が使用できる。

本発明になる一般式Ⅰ及びⅡの化合物を電荷輸送物質として用いる場合は、バインダーとの配合割合はバインダー100重量部当り該化合物100~500重量部とすることが好ましい。又、該化合物をバインダー性ある電荷輸送物質として用いる場合は、低分子の電荷輸送物質との配合割合は該化合物100重量部当り、低分子の電荷輸送物質は0~300重量部とすることが好ましい。この時該化合物のn数は7以上であると必要なバインダー性が付与される。更にバインダーも加えて三成分系として使用する場合バインダーの割合は固形分の40%以下が好適である。

電荷輸送層は、下述の電荷発生層と電氣的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受け取るとともに、これらの電荷キャリアを表面まで輸送できる機能を有している。この際、この電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていてもよく、またその下に積層されていてもよい。この電荷輸送

ルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ブードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、30~200℃の温度で5分~2時間の範囲の時間で、静止または送風下で行なうことができる。

本発明の電荷輸送層には、種々の添加剤を含ませることができる。かかる添加剤としては、ジフェニル、塩化ジフェニル、0-ターフェニル、p-ターフェニル、ジブチルフタレート、ジメチルグリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル燐酸、メチルナフタリン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ジラウリルチオプロピオネート、3,5-ジニトロサ

層は、電荷キャリアを輸送できる限界があるので、必要以上に膜厚を厚くすることができない。一般的には、5~30μであるが、好ましい範囲は8~20μである。

このような電荷輸送層を形成する際に用いる有機溶剤は、使用するバインダーの種類によつて異なり、又は電荷発生層や下述の下引層を溶解しないものから選択することが好ましい。具体的な有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロ

リトル酸、各種フルオロカーボン類などを挙げることができる。

本発明で用いる電荷発生層は、セレン、セレン-テルル、ピリリウム、チオピリリウム、アズレニウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン顔料、ジベンズピレンキノロン顔料、ピラントロン顔料、トリスアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、チアシアニン非対称キノシアニン、キノシアニンあるいは特開昭54-143645号公報に記載のアモルファスシリコンなどの電荷発生物質から選ばれた別個の蒸着層あるいは樹脂分散層を用いることができる。

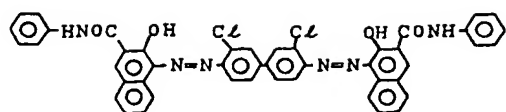
本発明の電子写真感光体に用いる電荷発生物質は、例えば下記に示す無機化合物あるいは有機化合物を挙げることができる。

電荷発生物質

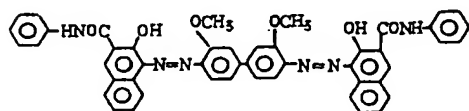
- (1) アモルファスシリコン
- (2) セレン-テルル
- (3) セレン-ヒ素

(4) 硫化カドミウム

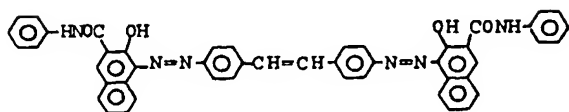
(5)



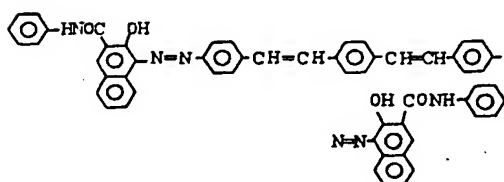
(6)



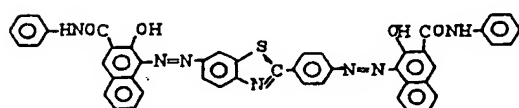
(7)



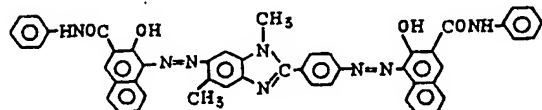
(8)



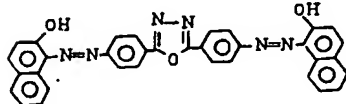
(14)



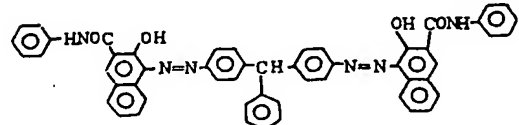
(15)



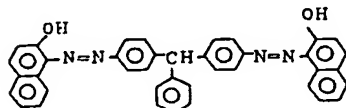
(16)



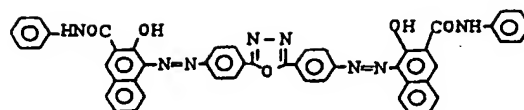
(17)



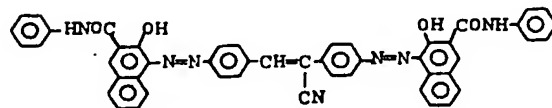
(18)



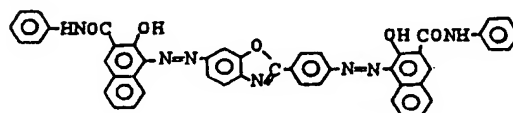
(9)



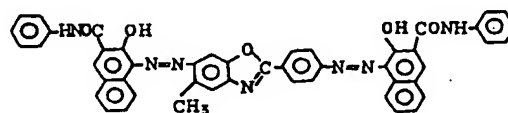
(10)



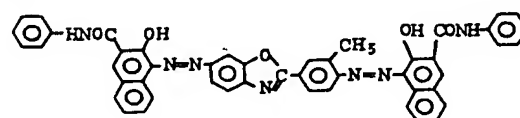
(11)



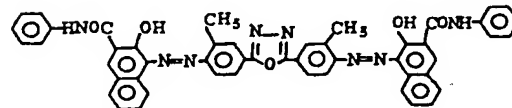
(12)



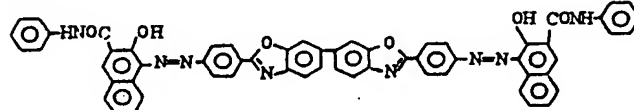
(13)



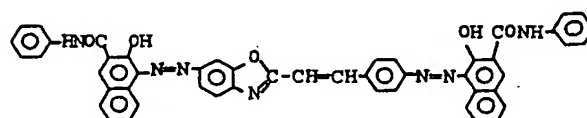
(19)



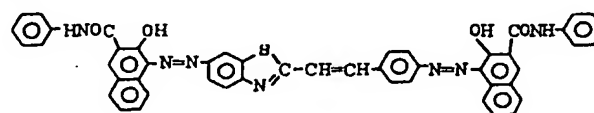
(20)



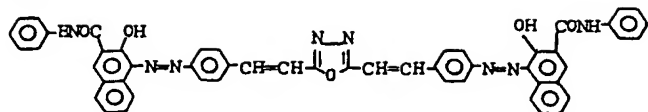
(21)



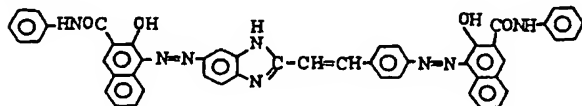
(22)



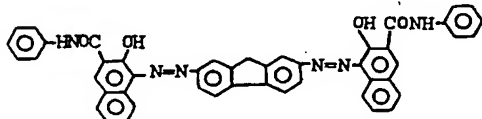
(23)



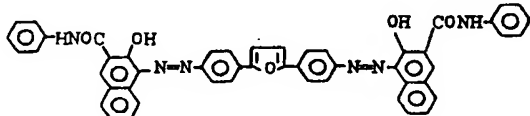
(24)



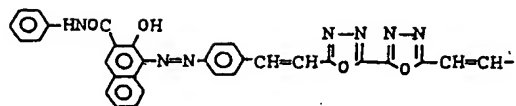
(25)



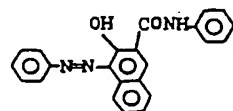
(26)



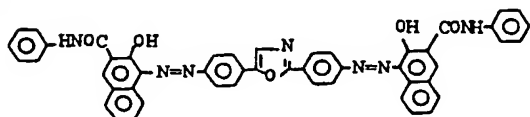
(27)



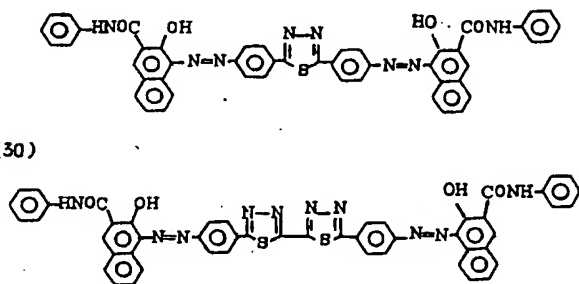
(28)



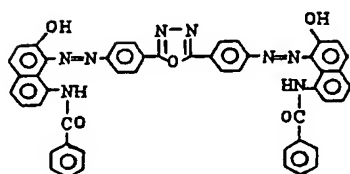
(29)



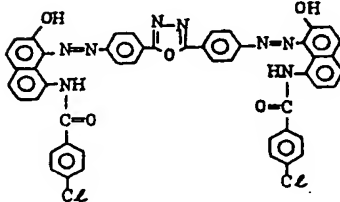
(30)



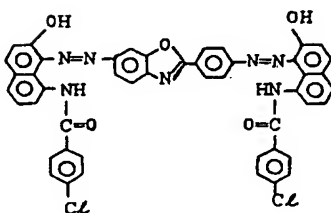
(31)



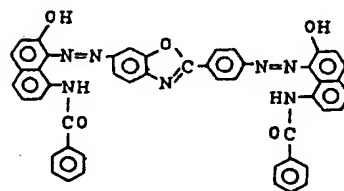
(32)



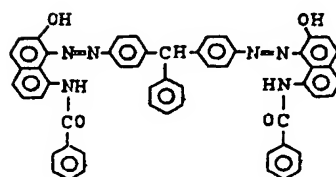
(33)



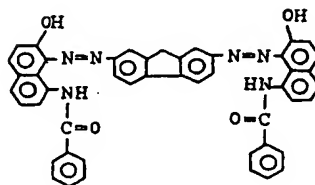
(34)



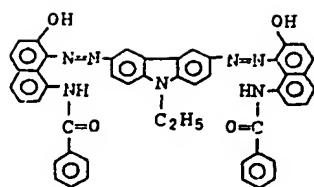
(35)



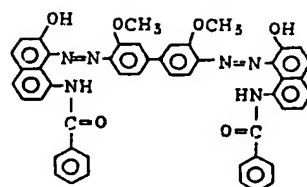
(36)



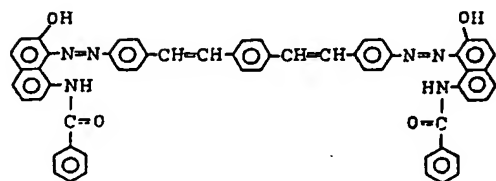
(37)



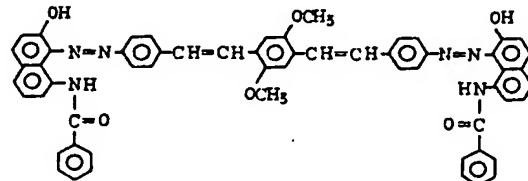
(40)



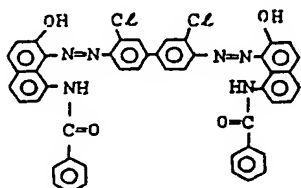
(38)



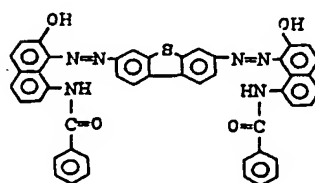
(41)



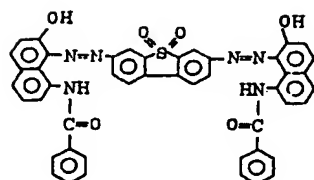
(39)



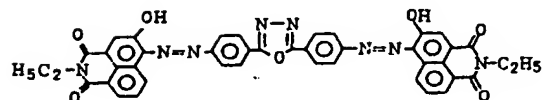
(42)



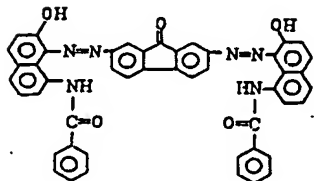
(43)



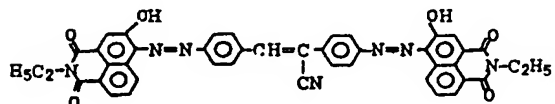
(46)



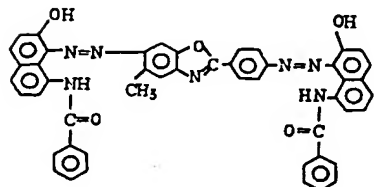
(44)



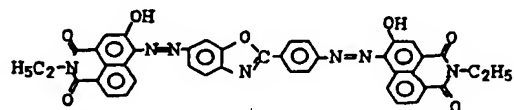
(47)



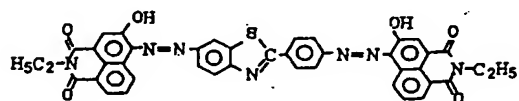
(45)



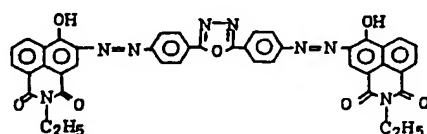
(48)



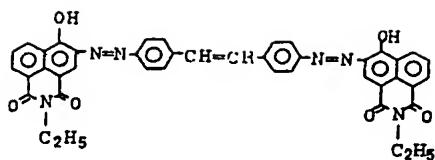
(49)



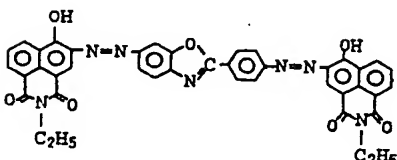
(50)



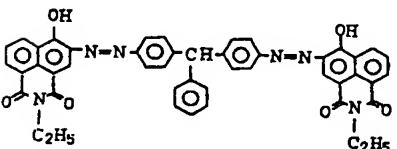
(51)



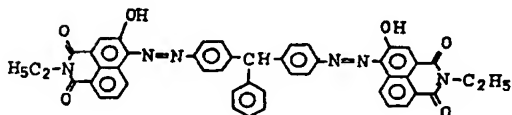
(52)



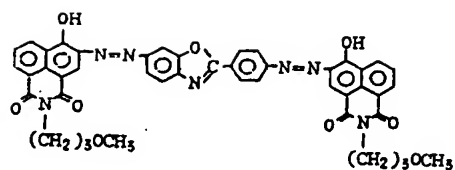
(53)



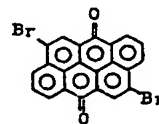
(54)



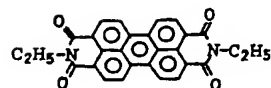
(55)



(56)



(57)



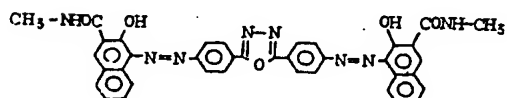
(58) スクエアリンク酸メチン染料

(59) インジゴ染料 (C.I. 藍 78000)

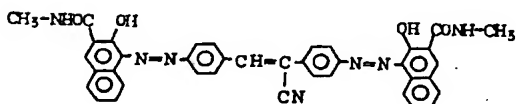
(60) テオインジゴ染料 (C.I. 藍 78800)

(61) β-型銅フタロシアニン

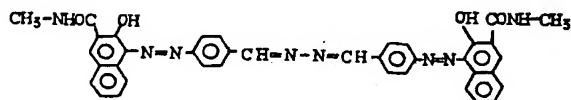
(62)



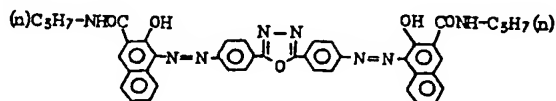
(63)



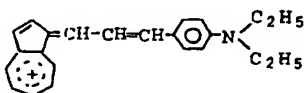
(64)



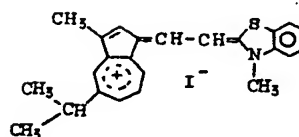
(65)



(66)



(67)



電荷発生層は、前述の電荷発生物質を適当な結着剤に分散させ、これを基体の上に塗工することによって形成でき、また真空蒸着装置により蒸着膜を形成することによって得ることができる。電荷発生層を塗工によって形成する際に用いる結着剤としては広範な絶縁性樹脂から選択でき、またポリ-N-ビニルカルbazol、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体など)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹

脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生層中に含有する樹脂は、80重量%以下、好ましくは40重量%以下が適している。塗工の際に用いる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金や白金などを用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム-酸化錫合金などを真空蒸着法によつて被膜形成された層を有するプラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリフッ化エチレンなど)、導電性粒子(例えば、カーボンブラック、銀粒子など)を適当なバインダーとともにプラスチックの上に被覆した基体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した基体や導電性ポリマーを有するプラスチックなどを用いることができる。

導電層と感光層の中間に、バリアー機能と接層機能をもつ下引層を設けることもできる。下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリ

マー、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど)、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによつて形成できる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。

電荷発生層は、十分な吸光度を得るために、できる限り多くの前記有機光導電体含有し、且つ発生した電荷キャリアの飛程を短くするために、薄膜層、例えば5 μ 以下、好ましくは0.1~1 μ の膜厚をもつ薄膜層とすることが好ましい。このことは、入射光量の大部分が電荷発生層で吸収されて、多くの電荷キャリアを生成すること、さらに発生した電荷キャリアを再結合や捕獲(トラップ)により失活することなく電荷輸送層に注入する必要があることに帰因している。

このような電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる感光層は、導電層を有する基体の上に設けられる。導電層を有する基体としては、基

体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金や白金などを用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム-酸化錫合金などを真空蒸着法によつて被膜形成された層を有するプラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリフッ化エチレンなど)、導電性粒子(例えば、カーボンブラック、銀粒子など)を適当なバインダーとともにプラスチックの上に被覆した基体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した基体や導電性ポリマーを有するプラスチックなどを用いることができる。

下引層の膜厚は、0.1~5 μ 、好ましくは0.5 μ が適当である。

導電層、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した感光体を使用する場合において電荷輸送物質が電子輸送性物質からなるときは、電荷輸送層表面を正に帯電する必要があり、帯電後露光すると露光部では電荷発生層において生成した電子が電荷輸送層に注入され、そのあと表面に達して正電荷を中和し、表面電位の減衰が生じ未露光部との間に静電コントラストが生じる。この様にしてできた静電潜像を負荷電性のトナーで現像すれば可視像が得られる。これを直接定着するか、あるいはトナー像を紙やプラスチックフィルム等に転写後、現像し定着することができる。

また、感光体上の静電潜像を転写紙の絶縁層

上に転写後現像し、定着する方法もとれる。現像剤の種類や現像方法、定着方法は公知のものや公知の方法のいずれを採用しても良く、特定のものに限定されるものではない。

一方、電荷輸送物質が正孔輸送物質から成る場合、電荷輸送層表面を負に帯電する必要があり、帯電後、露光すると露光部では電荷発生層において生成した正孔が電荷輸送層に注入され、その後表面に達して負電荷を中和し、表面電位の減衰が生じ未露光部との間に静電コントラストが生じる。現像時には電子輸送物質を用いた場合とは逆に正電荷性トナーを用いる必要がある。

本発明によれば、高感度の電子写真感光体を与えることができ、また繰り返し帯電および露光を10万回以上行つた時の明部電位と暗部電位の変動が小さい、高耐久性の電子写真感光体を与える利点を有している。

以下、本発明を実施例に従つて説明する。

実施例 1

電機機製静電複写紙試験装置 Model-SP-428 を用いてスタチック方式で-5KVでコロナ帯電し、暗所で1秒間保持した後、照度5 Luxで露光し帯電特性を調べた。

帯電特性としては、表面電位(V_0)と1秒間暗減させた時の電位(V_1)を $\frac{1}{2}$ に減衰するに必要な露光量($E_{1/2}$)を測定した。

さらに、繰り返し使用した時の明部電位と暗部電位の変動を測定するために、本実施例で作成した感光体をキャノン機製FPC複写機NP-150Zの感光ドラム用シリンダーに貼り付けて、同機で10万枚複写を行ない、初期と10万枚複写後の明部電位(V_L)及び暗部電位(V_D)の変動を測定した。

また前記例示化合物(1)の代りにN,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾールを用いたのみで全く同様の操作により比較試料-1を作成、同様に測定した。この結果を次に示す。

東洋インキ製造機製の β 型銅フタロシアニン(商品名Lionol Blue NCB Toner)を水、エタノールおよびベンゼン中で順次環流後、濾過して精製した顔料7g、デュボン社製の商品名ポリエステルアドヒーズ49000(固形分20%)14g;トルエン35g;ジオキサン35gを混合し、ボールミルで6時間分散することによつて塗工液を調製した。この塗工液をアルミニウムシート上に乾燥膜厚が 0.5μ となる様にマイヤーバーで塗布して電荷発生層を作成した。

次に、電荷輸送化合物として前記本発明例示化合物(1)を7gとポリカーボネート樹脂(帝人化成機製の商品名パンライトK-1300)7gとをテトラヒドロフラン35gとクロロベンゼン35gの混合溶媒中に攪拌溶解させて得た溶液を先の電荷発生層の上に、マイヤーバーで乾燥膜厚が 1.6μ となる様に塗工して、2層構造からなる感光層をもつ電子写真感光体を作成した。

この様にして作成した電子写真感光体を川口

第1表

	V_0 (V)	V_1 (V)	$E_{1/2}$ (Lux sec)	初期 (V)	10万枚耐久後 (V)
実施例1	-620	-600	4.3	V_D -680 V_L -85	-650 -175
比較試料1	-625	-600	4.7	V_D -685 V_L -90	-570 -340

実施例 2~12

アルミ板上にカゼインのアノニア水溶液(カゼイン11.2g/28%アノニア水1gを水222mlに溶解)をマイヤーバーで乾燥後の膜厚が 1.0μ となるように塗布し、乾燥した。

次に市販のジスアゾ顔料クロロジアンブルー5gを積水化学工業機製のブチラール樹脂エスレックBM-2、3gをMEK9.0mlに溶かした液に加え、アトライターで2時間分散した。この分散液を先に形成したカゼイン層の上に乾燥後の膜厚が 0.3μ となるようにマイヤーバーで塗布し、50℃で10分乾燥して電荷発生層を形成した。

次に、本発明例示化合物(2)、(3)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(17)、(18)、(20)、(25)について、各7gをモノクロルベンゼン40gに溶解し実施例1と同様にマイヤーバー塗布により、前記電荷発生層上に膜厚16 μ の電荷輸送層を作成した。

これら感光体の電子写真特性を実施例1と同様に測定した。

次にその結果を示す。

第2表

実施例	本発明例示化合物	V_0 (V)	V_1 (V)	$E_{1/2}$ (Lux \cdot sec)	初期 (V)	10万枚 耐久後(V)
2	(2)	-630	-605	4.0	V_D -670 V_L -85	-600 -145
3	(3)	-630	-610	5.3	V_D -680 V_L -95	-600 -140
4	(7)	-590	-570	4.9	V_D -660 V_L -95	-570 -155
5	(8)	-635	-625	6.1	V_D -685 V_L -100	-610 -150
6	(9)	-620	-605	3.5	V_D -670 V_L -75	-590 -135
7	(10)	-600	-580	3.3	V_D -660 V_L -75	-570 -150
8	(11)	-570	-550	4.4	V_D -650 V_L -90	-560 -150
9	(17)	-630	-615	4.6	V_D -685 V_L -90	-605 -135
10	(18)	-620	-595	4.4	V_D -660 V_L -85	-595 -135
11	(20)	-610	-590	3.7	V_D -660 V_L -80	-585 -135
12	(25)	-590	-570	4.0	V_D -650 V_L -85	-560 -145

第3表

実施例	化合物名	CT材(φ)	バインダー(φ)	バインダー含量%
13	(4)	10	4	19
14	(5)	7	7	33
15	(6)	6	8	38
16	(12)	8	6	29
17	(13)	8	6	29
18	(14)	8	6	29
19	(15)	8	6	29
20	(16)	6	8	38
21	(19)	8	6	29
22	(21)	7	7	33
23	(22)	8	6	29
24	(23)	8	6	29
25	(24)	8	6	29
26	(1)	14	3	13
27	(1)	12	4	17
28	(1)	10	4	19
29	(1)	8	6	29
30	(1)	8	10	40
本発明外	1	6	13	50

(・全固形分に対する割合)

因みに例示化合物(1)及び(5)についても同様に感光体を作成してみたが、微細なクラックが多発し、塗布面は不良であつた。

実施例 13~30

実施例2において、クロロジアンブルーの代りに4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレートを用い、他は全く同様にして0.3μの膜厚の電荷発生層を作成した。

次に本発明例示化合物(1)、(4)、(5)、(6)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(19)、(21)、(22)、(23)、(24)各7gを第3表に示すような分量のp-ジエチルアミノベンズアルデヒド、N,N-ジフェニルヒドラゾン及びデュポン社製のポリエステル樹脂ポリエステルアドヒシブ49000と共にトルエン：ジオキサン(40g：40g)混合溶剤に溶解し、実施例1と同様な処方により前記電荷発生層上に15μの電荷輸送層を作成した。

これら感光体の電子写真特性を実施例1と同様に測定した。その結果を第4表に示す。

第4表

実施例	V_0 (V)	V_1 (V)	$E_{1/2}$ (Lux·sec)	初期 (V)	10万枚耐久 後(V)
13	-620	-600	2.3	V_D -670 V_L -60	-590 → -115
14	-630	-615	3.0	V_D -670 V_L -65	-595 → -120
15	-630	-610	4.7	V_D -680 V_L -90	-610 → -175
16	-600	-580	2.8	V_D -670 V_L -65	-600 → -125
17	-630	-610	4.0	V_D -690 V_L -80	-520 → -135
18	-620	-600	4.3	V_D -680 V_L -85	-605 → -145
19	-600	-585	4.2	V_D -665 V_L -80	-600 → -160
20	-635	-620	4.0	V_D -690 V_L -80	-615 → -130
21	-620	-600	4.0	V_D -690 V_L -80	-585 → -160
22	-630	-620	4.9	V_D -690 V_L -85	-605 → -150

23	-625	-610	3.8	V_D -680 V_L -80	-620 → -135
24	-630	-610	4.0	V_D -675 V_L -85	-605 → -135
25	-620	-600	4.3	V_D -680 V_L -85	-615 → -135
26	-630	-620	2.0	V_D -680 V_L -55	-620 → -100
27	-625	-605	2.3	V_D -680 V_L -60	-615 → -110
28	-620	-605	2.5	V_D -675 V_L -65	-615 → -120
29	-620	-600	4.0	V_D -675 V_L -80	-610 → -135
30	-625	-615	5.1	V_D -680 V_L -95	-605 → -165
本発明外	-630	-615	7.2	V_D -685 V_L -110	-575 → -270

実施例 31~35

実施例2で用いたクロロジアンブルーの代りに下記構造のジスアゾ顔料電荷発生物質例示(44)を用いて0.3μの電荷発生層を作成した。

その電荷発生層の上に2,4,7-トリニトロ-9-フルオレン5 μ とポリ4,4'-ジオキシジフェニル-2,2-プロパンカーボネート(分子量300,000)5 μ 及び、本発明例示化合物(26)、(1)、(27)、(28)、(29)、5 μ をそれぞれテトラヒドロフラン80 mlに溶解して塗布液を作成した。一方、比較試料として前記本発明例示化合物(1)と同じ構造でn数が0及び50のものを予め、合成しておき、上記と同様にして塗布液を作成した。これら塗布液は、乾燥後の塗工量が10/m²となる様に塗布し、乾燥した。

こうして作成した電子写真感光体を実施例1と同様の方法で帯電測定を行なった。この時、帯電極性はプラスとなるように静電複写紙試験装置は設定を変え、またNP-150Zは改造を加えた。この結果を第5表に示す。

第5表

実施例	本発明例示化合物	n 数	V ₀ (V)	V ₁ (V)	E _{1/2} (Lux·sec)	初 期 (V)	10万枚耐 久後(V)
本発明外	—	0	+600	+590	3.7	V _D +680 V _L +75	+560 ⁺ → +320
3 1	(26)	1	+610	+600	3.5	V _D +675 V _L +75	+600 → +120
3 2	(1)	2	+615	+600	3.8	V _D +680 V _L +80	+605 → +125
3 3	(27)	7	+620	+605	4.1	V _D +680 V _L +80	+610 → +125
3 4	(28)	12	+625	+615	4.7	V _D +675 V _L +85	+610 → +135
3 5	(29)	30	+620	+605	5.3	V _D +680 V _L +85	+610 → +135

発明の効果

以上説明したように本発明による電子写真感光体は、繰り返し使用による電子写真特性の劣化が著しく少なくなるという顕著な効果を奏する。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 狩 野 有